



Puの石英への収着モデルの実験的研究

燃料サイクル安全研究ディビジョン 廃棄物・環境安全研究グループ
邊見光

※本内容の一部は、原子力規制庁からの委託事業である「平成25年度核燃料サイクル施設安全対策技術調査等（放射性廃棄物処分安全技術調査等のうち地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備（核種移行データベースの整備）」、「平成26年度地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備委託費（核種移行データベースの整備）事業」及び「平成27年度原子力発電施設等安全技術対策委託費（燃料デブリの処理・処分に関する予察的調査）事業」における検討内容である。

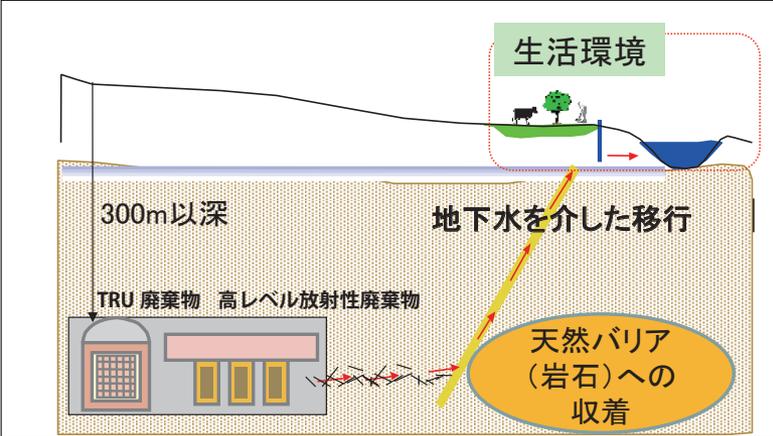
研究の背景及び目的

- 地層処分におけるアクチノイド (Th, U, Np, Pu)
- アクチノイドは半減期がとても長く (例えばNp-237: 200万年) 物理減衰が期待できないため、廃棄体から漏洩した核種の天然バリアから生活環境へ至るまでの核種移行及び被ばく線量を評価する必要がある
- 岩石への収着により移行がどれだけ遅延されるか (遅延係数: R) を評価する際に収着性 (収着分配係数: K_d) の評価が必要

→遅延により地圏にとどまる期間が延びれば、分散によって地下水中の核種濃度が低下し、被ばくのピーク線量が低下する効果が期待できる

- 実際の地質環境の条件に対応した収着性の評価のためには、地下水の水質条件や移行経路上の鉱物種の条件に応じた収着性を評価する手法が必要
- 主要な鉱物種、地下水の水質を系統的に変化させた条件による K_d データを取得し、岩石表面への収着機構を詳細にモデル化 (収着モデル)

- 収着性の評価の課題点
- アクチノイドの還元環境下での K_d データがほとんどない (処分環境下では低酸素で還元性雰囲気であるため酸化数は4価をとり、非常に溶けにくく、装置の測定限界の問題から実験が成立しにくい)



地層処分で想定される核種の移行の例

遅延係数 (R) の定義

$$R = 1 + \frac{\rho \cdot K_d}{\theta}$$

ρ : 岩石の密度
 θ : 岩石の間隙率

(深部地下水の動き (1年に数mm) に対し、核種の移行が $1/R$ に遅延される)

収着分配係数 (K_d : m^3/kg) の定義

$$K_d = \frac{q}{C_{eq}} = \frac{\text{収着平衡時の固相 (岩石や鉱物) 中の核種濃度}}{\text{収着平衡時、地下水中に溶存する核種濃度}}$$

(値が大きいほど収着性が大)

- Pu (^{238}Pu) の高い比放射能に着目し、誤差の少ないPu(IV)の収着データを取得
- 化学的類似性を考慮し、知見を安全評価上重要な4価アクチノイド (U(IV), Np(IV)) に対して広く適用できる可能性

Puの収着データの取得

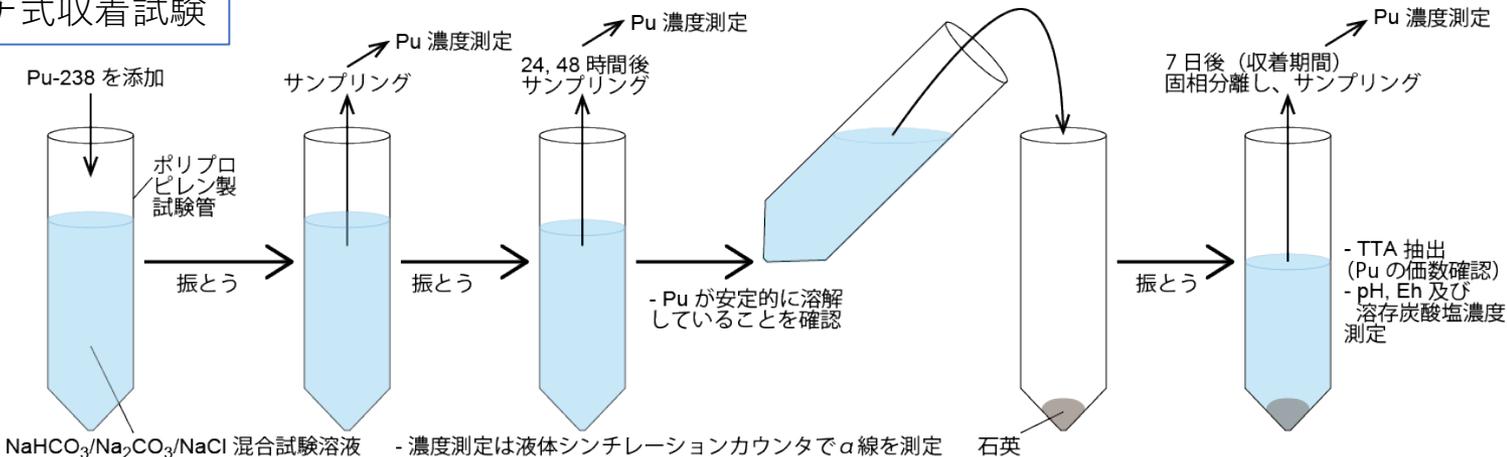
● 収着試験方法の目的と背景、ねらい

- 地下水中に普遍的に存在する炭酸イオンとPuが錯形成し、溶けやすくなる可能性に着目
- 様々な鉱物で構成される岩石を対象とするのではなく、鉱物種に応じた収着データを取得し、収着挙動を把握→岩石を構成する主要鉱物である**石英 (SiO₂)**と**白雲母**を対象
- Puの使用許可のあるNUCEFのバックエンド研究施設 (BECKY) で地下深部の低酸素雰囲気模擬できるAr雰囲気制御グローブボックスで実施
- イオン強度 (0.5または1.0 mol/kg) を一定にし、各炭酸濃度 (0.05~0.3 M) に対しpH (8~11)、pHを固定し炭酸濃度 (10⁻³~10⁻¹ M) を系統的に変化させたバッチ式の収着試験からPu(IV)のK_dデータを取得



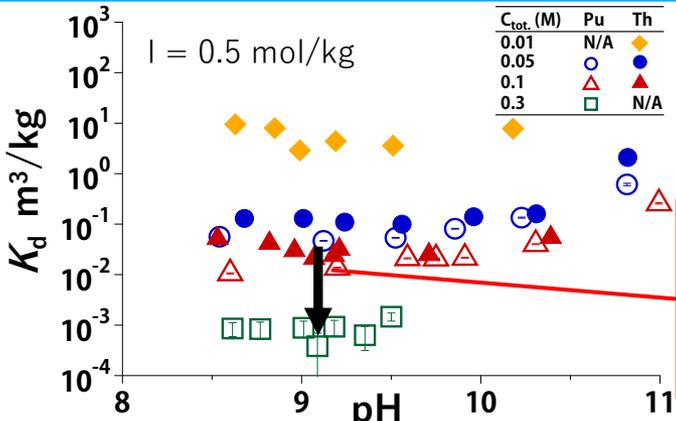
- Pu(IV)のK_dデータを同じ4価アクチノイドとして化学的に性質が類似していると考えられるTh(IV)の石英への収着データと比較、既往のTh(IV)の収着モデルの適用可能性を解析し、必要に応じて新たな収着モデルを開発し、Pu(IV)の石英表面への収着機構をモデル化

バッチ式収着試験

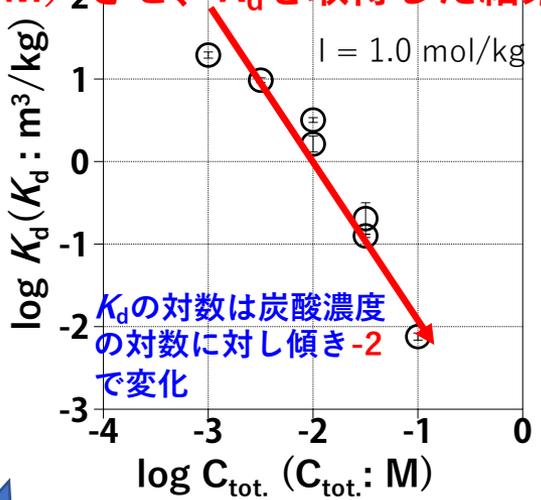


収着試験結果

pH 9で固定し、炭酸濃度を変化 (10⁻³, 10^{-2.5}, 10⁻², 10^{-1.5}, 10⁻¹ M) させ、K_dを取得した結果



約pH 9で炭酸濃度が6倍 (0.05 M→0.3 M、約0.8桁) 高くなると Pu(IV)のK_dは約1.7桁低下



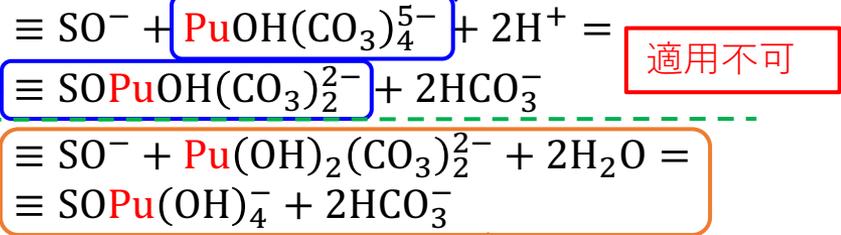
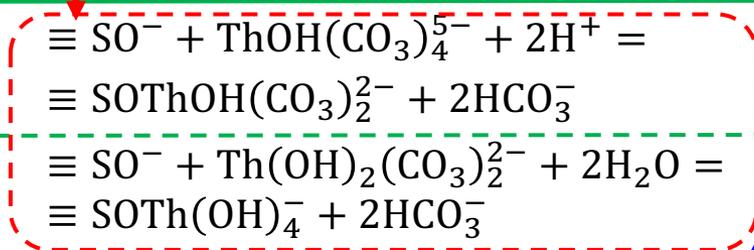
K_dの対数は炭酸濃度の対数に対し傾き-2で変化

炭酸濃度(C_{tot.})を固定しpHを変化させた結果 (比較のため、Th(IV)の石英への収着データと一緒にプロット)

- Pu(IV)の石英への収着はTh(IV)と似たような傾向を示す
 - Th(IV)の収着モデルでPu(IV)の収着挙動を説明できるか？
- Th(IV)の収着モデル (下の2つの化学反応式)

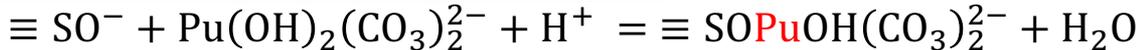
Pu(IV)のK_dは炭酸濃度(C_{tot.})の2乗に反比例している

溶存種のPu水酸化物炭酸錯体は Pu(OH)₂(CO₃)₂²⁻のみが知られている



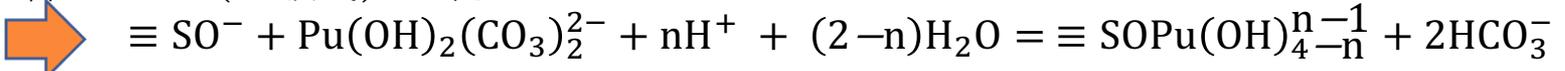
K_dは炭酸濃度の2乗に反比例しなくなる (炭酸濃度によりK_dが変化しない)

溶存種はPu(OH)₂(CO₃)₂²⁻であり、K_dは炭酸濃度の2乗に反比例する → Puの収着モデルに適用できる



収着モデルによる収着データの再現

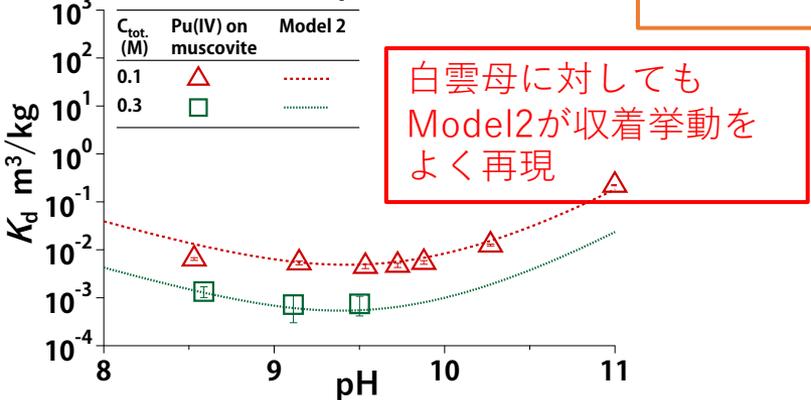
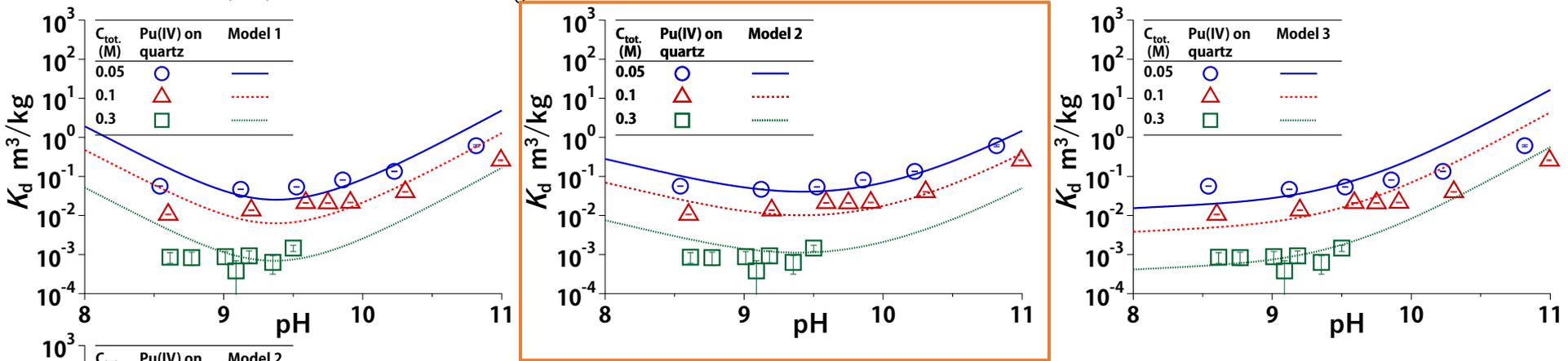
- $\equiv \text{SOPu(OH)}_4^-$ 以外に、溶存種が $\text{Pu(OH)}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ であり、 K_d が炭酸濃度の2乗に反比例する収着モデル（一般式）は何か？



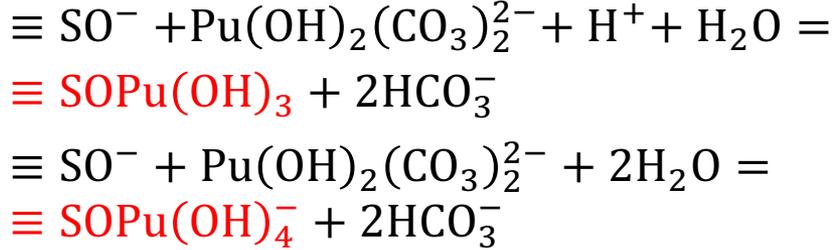
	Reaction
Model 1 (n=2)	$\equiv \text{SO}^- + \text{Pu(OH)}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SOPu(OH)}_2^+ + 2\text{HCO}_3^-$
Model 2 (n=1)	$\equiv \text{SO}^- + \text{Pu(OH)}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SOPu(OH)}_3 + 2\text{HCO}_3^-$
Model 3 (n=0) (表面種 $\equiv \text{SOPu(OH)}_4^-$ のみ)	$\equiv \text{SO}^- + \text{Pu(OH)}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SOPu(OH)}_4^- + 2\text{HCO}_3^-$

- 3つのPu(IV)収着モデルと K_d の比較

Model2が一番よく、Puの石英への収着挙動を再現



Pu(IV)の石英への収着モデル



収着モデルが異なる理由の推定とまとめ

- Pu(IV)はTh(IV)に比べ $\equiv \text{SOMOH}(\text{CO}_3)_2^-$ のような負に帯電した配位子 (OH^- や CO_3^{2-}) を多く配位する表面錯体を形成しにくいのではないか？
- ◆ アクチノイド収縮により、Pu(IV)はTh(IV)よりもイオン半径が小さいため、負に帯電した配位子間の静電的な反発により、そのような表面錯体の形成が制限されるものと推定

● 本研究のまとめ

- 地下水の水質を系統的に変化させ、Pu(IV)と石英の収着データを取得した
- 収着データを化学的類似性のあるTh(IV)と比較し、収着モデルを開発した
- Pu(IV)の K_d の対数は、Th(IV)と同様に炭酸濃度の対数に対し、傾き2で減少する
- Pu(IV)の収着モデルは、 $\equiv \text{SOPu}(\text{OH})_3$ と $\equiv \text{SOPu}(\text{OH})_4^-$ である
 - ✓ Pu(IV)はアクチノイド収縮によりイオン半径が小さく、負に帯電した配位子間の静電的な反発により表面錯形成が制限されることが推定される

【今後の課題】

- 岩石のような複雑系に対する収着モデルを検討する必要がある
- 今後の処分事業を見据え、原位置試験で想定される、より地下水に近い条件においても収着モデルが適用できることを確認する